

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 055 927 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.11.2000 Patentblatt 2000/48

(51) Int. Cl. 7: **G01N 31/12**

(21) Anmeldenummer: 00109435.8

(22) Anmeldetag: 03.05.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 03.05.1999 DE 19920013
20.05.1999 DE 19923139

(71) Anmelder:
**LAR Analytik und Umweltmesstechnik GmbH
10179 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:
• **Arts, Werner, Dr.
10825 Berlin (DE)**
• **Martens, Berndt
22941 Bargteheide (DE)**

(74) Vertreter:
**Heinze, Ekkehard, Dipl.-Phys. Dr. et al
Melssner, Bolte & Partner
Postfach 86 06 24
D-81633 München (DE)**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum Aufschluss einer wässrigen Lösung zur Kohlenstoffgehaltsbestimmung**

(57) Verfahren zum Aufschluß einer wässrigen Lösung, insbesondere von Abwasser oder Wasser, zur Bestimmung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff durch Verbrennung einer Probe, wobei die Verbrennung ohne Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur oberhalb von 1000 °C, insbesondere oberhalb von 1200 °C erfolgt, wobei Salzbestandteile im wesentlichen zum kalten Ofenende transportiert werden und sich dort absetzen.

EP 1 055 927 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufschluß einer wässrigen Lösung zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes TOC (Total Organic Carbon) nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

[0002] Es ist bekannt, wässrige Lösungen, insbesondere Abwasser oder auch Wasser selbst, mit dem Ziel der Bestimmung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff in einem Ofen zu verbrennen und das Verbrennungsgas geeigneten Detektoren zum Nachweis von Verbindungen zuzuführen, deren Erfassung einen Rückschluß auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff der wässrigen Lösung erlaubt. Derartige Verbrennungsvorgänge werden üblicherweise im Temperaturbereich zwischen etwa 600 und 850 °C, maximal bis zu 950 °C, ausgeführt. Die hierfür eingesetzten Öfen werden in der Regel mit 220 V Netzspannung betrieben und haben als Heizdrähte Ta-Drähte. Die Verbrennung erfolgt in Gegenwart eines geeigneten Katalysators und wird daher auch als thermisch-katalytischer Aufschluß bezeichnet.

[0003] Aus der DE 44 12 778 C1 ist ein Verfahren zur Analyse einer partikelhaltigen wässrigen Probe, insbesondere zur organischen Kohlenstoffbestimmung bekannt, bei dem die Probe in einen ersten Verbrennungsraum eingespritzt, dieser dann durch eine zugeordnete Heizeinrichtung auf etwas 1000 °C aufgeheizt und die Probe hierdurch verdampft und verbrannt wird. Nach vollständiger Verbrennung wird die Heizeinrichtung des ersten Verbrennungsraums abgeschaltet und dieser abgekühlt, und die Verbrennungsgase werden beim Durchlaufen eines einem zweiten, horizontal verlaufenden Verbrennungsraum zugeordneten Katalysators einer Wärmebehandlung im Bereich zwischen 800 °C und 950 °C unterworfen. Der Verbrennungsraum wird bei dieser Anordnung durch ein L-förmiges Quarzglasrohr gebildet. Dessen Nachverbrennungsraum ist mit einem Oxidations-Katalysator, beispielsweise Kupferoxid gefüllt.

[0004] In einem Firmenprospekt „highTOC wenn es wirklich schwierig wird“ der Fa. elementar Analysensysteme GmbH, 63452 Hanau, wird ein TOC-Analysenverfahren beschrieben, bei dem - unter Einsatz des oben bereits erwähnten L-förmigen Verbrennungsrohres - eine matrixfreie katalytische Nachverbrennung bei maximal 1.200 °C nach einer Vorbehandlung zur Trocknung der Probe und Abscheidung von Probenmatrix und Verbrennungsrückständen in einer Patrone erwähnt wird. Angaben zur Art des verwendeten Katalysators enthält diese Druckschrift nicht.

[0005] Ein Verfahren der gattungsgemäßen Art ist auch aus der EP 0 887 643 A1 bekannt. Bei diesem Verfahren wird die Probe zunächst von einer Ausgangstemperatur unterhalb der Siedetemperatur des Wassers auf eine Verdampfungstemperatur und in einem zweiten Schritt auf eine wesentlich höhere Verbrennungs-

temperatur, bevorzugt im Bereich zwischen 800 und 1.000 °C, gebracht. Der Einsatz eines Katalysators wird in dieser Druckschrift nicht spezifiziert; dessen Notwendigkeit ergibt sich aber für den Fachmann aus der Lage des gewählten Temperaturbereiches.

[0006] Bei den bekannten katalytischen thermischen Aufschlußverfahren haben sich in der praktischen Handhabung, d.h. im Routinebetrieb von Wasseraufbereitungsanlagen, Klärwerken etc., betriebsorganisatorische Probleme bei der Handhabung der eingesetzten Katalysatoren sowie von salzhaltigen Proben (Industrieabwässern) ergeben. Versäumnisse hierbei können zu Fehlmessungen und in deren Ergebnis zu einer Fehlsteuerung der aufgrund der Meßergebnisse gesteuerten Prozesse oder zu Totalausfällen der Meßvorrichtung führen.

[0007] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein vereinfacht zu handhabendes Verfahren der gattungsgemäßen Art sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens anzugeben.

[0008] Diese Aufgabe wird hinsichtlich ihres Verfahrensaspektes durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und hinsichtlich ihres Vorrichtungsaspektes durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 6 gelöst.

[0009] Die Erfindung schließt zum einen den wesentlichen Gedanken ein, in Abkehr von der thermisch-katalytischen Art des Aufschlusses einen rein thermischen Aufschluß ohne Anwendung eines Katalysators vorzunehmen. Sie schließt weiter den Gedanken ein, hierzu die Verbrennungstemperatur wesentlich zu erhöhen, und zwar auf Werte oberhalb von 1000 °C und bevorzugt oberhalb von 1200 °C. Letztlich schließt sie den Gedanken ein, hierdurch Salz-Bestandteile der Proben zum Ofenende „hindurchzuschmelzen“, um sie dort leicht beseitigen zu können.

[0010] Der Fortfall des bei bekannten Verfahren benötigten Katalysators bringt neben Kostenvorteilen - die je nach Art des Katalysators von unterschiedlicher Tragweite sind - vor allem den gewünschten betriebsorganisatorischen Vorteil, der sich aus dem Fortfall der Bevorratung mit entsprechendem Katalysatormaterial und der Planung und Ausführung einer periodischen Erneuerung des Materials ableitet. Im Zusammenhang mit der grundsätzlichen Ausschaltung einer diesbezüglich nicht sachgemäßen Handhabung der Anlage erbringt er auch einen Zuverlässigkeitsgewinn. Diese Vorteile wiegen den durch die höhere Verbrennungstemperatur bedingten Nachteil eines geringfügig erhöhten Energieverbrauches bei Betrieb der Anlage bei weitem auf. Durch das „Hindurchschmelzen“ der Salze können die Wartungsintervalle wesentlich verlängert und die Wartungskosten stark gesenkt werden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der dieses ausschließlich zur Kohlenstoffbestimmung dient, wird die Probe unmittelbar durch Einspritzen in einen auf entsprechender Temperatur gehaltenen Verbrennungs-

ofenbereich auf die Verbrennungstemperatur, also bevorzugt auf mehr als 1200 °C, gebracht.

[0012] In einer alternativen Ausführung des Verfahrens, bei der zugleich eine Stickstoffbestimmung erwünscht ist, wird ein Zwei-Schritt-Verfahren angewandt, bei dem die Probe zunächst in einen bei maximal 800 °C gehaltenen ersten Aufschlußbereich und anschließend in den bevorzugt bei mehr als 1200 °C gehaltenen eigentlichen Hochtemperatur-Aufschlußbereich gebracht wird. Der erste Bereich niedrigerer Temperatur dient dabei als Reduktionszone.

[0013] Zur Durchführung dieses neuen Verfahrens wird auch eine neue Vorrichtung vorgeschlagen, deren wesentliches Element ein Verbrennungssofen mit dauerhaft hochtemperaturbeständigen Heizelementen, insbesondere aus dem Material Kanthal-Fibrothal[®], ist.

[0014] Der Verbrennungssofen weist neben einer Hochtemperaturaufschluß-Zone, die bevorzugt auf über 1200 °C gehalten wird, in einer eine gleichzeitige Stickstoffbestimmung ermöglichenden vorteilhaften Ausführung eine zweite, von der ersten getrennte Temperaturzone auf, in der eine wesentlich niedrigere Temperatur, insbesondere von unterhalb 800 °C, gehalten wird. Diese kann wahlweise oberhalb oder unterhalb der Hochtemperaturaufschluß-Zone angeordnet sein; selbstverständlich wird die konkrete Anordnung auf etwa vorhandene Beschickungsanordnungen abzustimmen sein. Insgesamt hat der Ofen bevorzugt einen vertikalen Aufbau mit ebenfalls vertikal angeordnetem Aufnahmeraum zur Aufnahme eines langgestreckten, im wesentlichen zylindrischen Keramikreaktors, in den von der Ofenoberseite her die zu untersuchende Probe injiziert und das Trägergas eingeleitet werden.

[0015] Der Verbrennungssofen weist bevorzugt in den Wandungsbereichen sowie unterhalb und oberhalb der Heizzonen und zwischen diesen eine Keramikfaserisolierung auf.

[0016] Der untere Ofenauslaß, wo sich bei der vorgeschlagenen Verfahrensführung die Salze ansammeln, ist größer als üblich dimensioniert.

[0017] Der Betrieb erfolgt bevorzugt mit Niederspannung, wobei für die beiden Temperaturzonen, in denen schon aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Heizleistungen eingesetzt werden, auch unterschiedliche Speisespannungen genutzt werden können.

[0018] Besonderheiten weist die bevorzugte Ausführung des Verbrennungssofens auch hinsichtlich der Ofensteuerung auf. Anstelle der für derartige Lasten üblichen Phasenanschnittsteuerung wird eine sogenannte Zweipunkt-Soft-Regelung zu einer „weichen“ Lastschaltung im Nulldurchgang unter Steuerung des Impuls-/Pausenverhältnisses eingesetzt.

[0019] Vorteile und Zweckmäßigkeiten der Erfindung ergeben sich im übrigen aus den Unteransprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform anhand der Figuren. Von diesen zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Verbrennungssofens gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung und

Fig. 2 ein vereinfachtes Blockschaltbild einer bevorzugten Anordnung zur Steuerung des Verbrennungssofens nach Fig. 1

[0020] Fig. 1 zeigt einen Probenverbrennungssofen 1 in einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Ausführung, in den ein im wesentlichen langgestreckt zylindrisches Keramik-Reaktionsgefäß 1 (in der Figur mit einer gestrichelten Linie umrißartig gezeichnet) einsetzbar ist. Dieses hat am unteren Ende (kaltes Ofenende) einen rohrförmigen Auslaß mit einem Durchmesser im Bereich zwischen 6 und 10 mm, der zur Beseitigung von Salz-Ablagerungen leicht von unten her gereinigt werden kann.

[0021] Der Ofen 1 weist eine erste, obere Heizzone 3, in der bei dieser Ausführung eine Maximaltemperatur von 800 °C erreicht werden kann, und eine zweite, untere Heizzone 4 auf, in der eine Maximaltemperatur von 1250 °C erreicht wird. Beide Heizzonen werden über hohlzylindrisch um den entsprechenden Abschnitt des Reaktionsgefäßes 2 angeordnete Heizdrähte 5, 6 aus einer hochtemperaturfesten Speziallegierung, nämlich dem Material Kanthal-Fibrothal[®], beheizt. Die obere ebenso wie die untere Heizzone weisen - wegen der unterschiedlichen Maximaltemperaturen unterschiedlich dicke - Keramikfaser-Isolationen 7 bzw. 8 auf, und auch der Fußbereich, der Bereich 10a, 10b zwischen den Heizzonen und der Bereich 11a, 11b unterhalb eines Aluminiumdeckels 12 sind keramikfaserisoliert. Eine (in der Figur nicht dargestellte) Probenbeschickungs- und Trägergaszuführungseinrichtung ist im Bereich oberhalb des Deckels 12 vorgesehen.

[0022] Der in Fig. 1 gezeigte und oben beschriebene Ofenaufbau ermöglicht in vorteilhafter Weise die dauerhafte Realisierung speziell der in der zweiten, unteren Heizzone 4 erzeugten hohen Temperaturen, wobei die spezielle Isolierung sowohl zu einem vertretbaren Energieaufwand beiträgt als auch Gefährdungen der Umgebung ausschließt.

[0023] In Fig. 2 ist der Laststromkreis 100 des Verbrennungssofens 1 nach Fig. 1 in einer bevorzugten Ausführungsform dargestellt. Über eine (relative träge) Hauptsicherung 101 und einen FI-Schutzschalter 103 sowie ein Hauptschütz 105 ist eine Primärwicklung 107a eines Spezialtrafos 107 mit Weicheisenverhalten (gekennzeichnet durch eine Induktivität von nur 1,4 T) mit dem Netz verbunden. Der Trafo 107 weist zwei separate Sekundärwicklungen 107.1 für die erste Heizzone (Ziffer 3 in Fig. 1) und 107.2 für die zweite Heizzone (Ziffer 4 in Fig. 1) auf. Obwohl bereits die spezielle Ausführung des Trafos 107 das Auftreten von Störspitzen weitgehend ausschließt, ist für beide Heizzonen jeweils ein Störfilter 109 der Schalteinrichtung, nämlich einem Thyristorschalter 111.1 für die erste Heizzone

bzw. 111.2 für die zweite Heizzone, vorgeschaltet. Die Thyristorschalter 111.1, 111.2 werden durch jeweils einen Regler 113.1, 113.2 angesteuert und schalten Heizelementanordnungen 117.1 bzw. 117.2 (entsprechend den Ziffern 5 bzw. 6 in Fig. 1). Zum Schutz der wertvollen Thyristorschalter ist jeweils noch eine superschnelle Sicherung 115 vorgesehen.

[0024] Neben dem Spezialtrafo tragen die Regler 113.1, 113.2 durch ein spezielles Zweipunkt-Regelverhalten mit Schaltung ausschließlich im Nulldurchgang zur weitgehenden Vermeidung von Störspitzen bei, wie sie bei "harten" Schaltvorgängen auftreten. Der Trafo und die Regler zusammen realisieren ein für das hier vorgeschlagene Verfahren vorteilhaftes Gesamt-Regelverhalten, das als "Zweipunkt-Soft-Regelung" charakterisiert werden kann. Die Auslegung des Trafos ist im übrigen auf die Eigenschaften der hier eingesetzten Niederspannungs-Heizelemente 117.1, 117.2 aus einer Speziallegierung abgestimmt.

[0025] Die Ausführung der Erfindung ist nicht auf das beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt, sondern auch in fachgemäßen Abwandlungen für den konkreten Anwendungsfall möglich.

Bezugszeichenliste

[0026]

1	Probenverbrennungssofen
2	Keramik-Reaktionsgefäß
3	erste, obere Heizzone
4	zweite, untere Heizzone
5, 6	Heizdrähte
7, 8	Heizzonenisolierung
9	Fußbereich (Isolation)
10a, 10b	Zwischenbereich (Isolation)
11a, 11b	Deckelisolierung
12	Al-Deckel
100	Laststromkreis
101	Hauptsicherung
103	FI-Schutzschalter
105	Hauptschutz
107	Trafo
107a	Primärwicklung
107.1, 107.2	Sekundärwicklung
109	Störfilter
111.1, 111.2	Thyristorschalter
113.1, 113.2	Regler
115	Sicherung
117.1, 117.2	Heizelementanordnung

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufschluß einer wässrigen Lösung, insbesondere von Abwasser oder Wasser, zur Bestimmung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff durch Verbrennung einer Probe, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbrennung

ohne Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur oberhalb von 1000°C, insbesondere oberhalb von 1200°C, erfolgt, wobei Salzbestandteile im wesentlichen zum kalten Ofenende transportiert werden und sich dort absetzen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Aufschluß zur Realisierung einer gleichzeitigen Stickstoffbestimmung eine Führung der Probe durch zwei Heizzonen mit unterschiedlicher Temperatur einschließt, von denen die Heizzone niedrigerer Temperatur als Reduktionszone wirkt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der Reduktionszone unterhalb von 800 °C liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Abständen zwischen Meßphasen das kalte Ofenende von Salzablagerungen befreit wird.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein mit hochtemperaturbeständigen Heizelementen (5, 6), insbesondere aus Kanthal-Fibrotal®, ausgerüsteter Verbrennungssofen (1) vorgesehen ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Verbrennungssofen (1) für Niederspannung ausgelegt ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Verbrennungssofen (1) zwei übereinander konzentrisch angeordnete Heizzonen (3, 4) zum Einsatz eines langgestreckt zylinderischen Reaktionsgefäßes (2), insbesondere aus Keramik, aufweist, welches am kalten Ofenende einen rohrförmigen Auslaß hat.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der rohrförmige Auslaß einen Innendurchmesser im Bereich zwischen 4 und 15 mm, bevorzugt zwischen 6 und 10 mm, hat.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **gekennzeichnet durch** eine Keramikfaserisolierung (7 bis 11b) der Außenfläche und insbesondere zweier Heizzonen (3, 4) des Verbrennungssofens (1) voneinander, wobei die Heizelemente (5, 6) direkt in die Keramikfaserisolierung eingelegt sind.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Verbrennungssofen (1) eine Zweipunkt-Soft-Regelung, unter

Steuerung des Impuls-Phasen-Verhältnisses aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

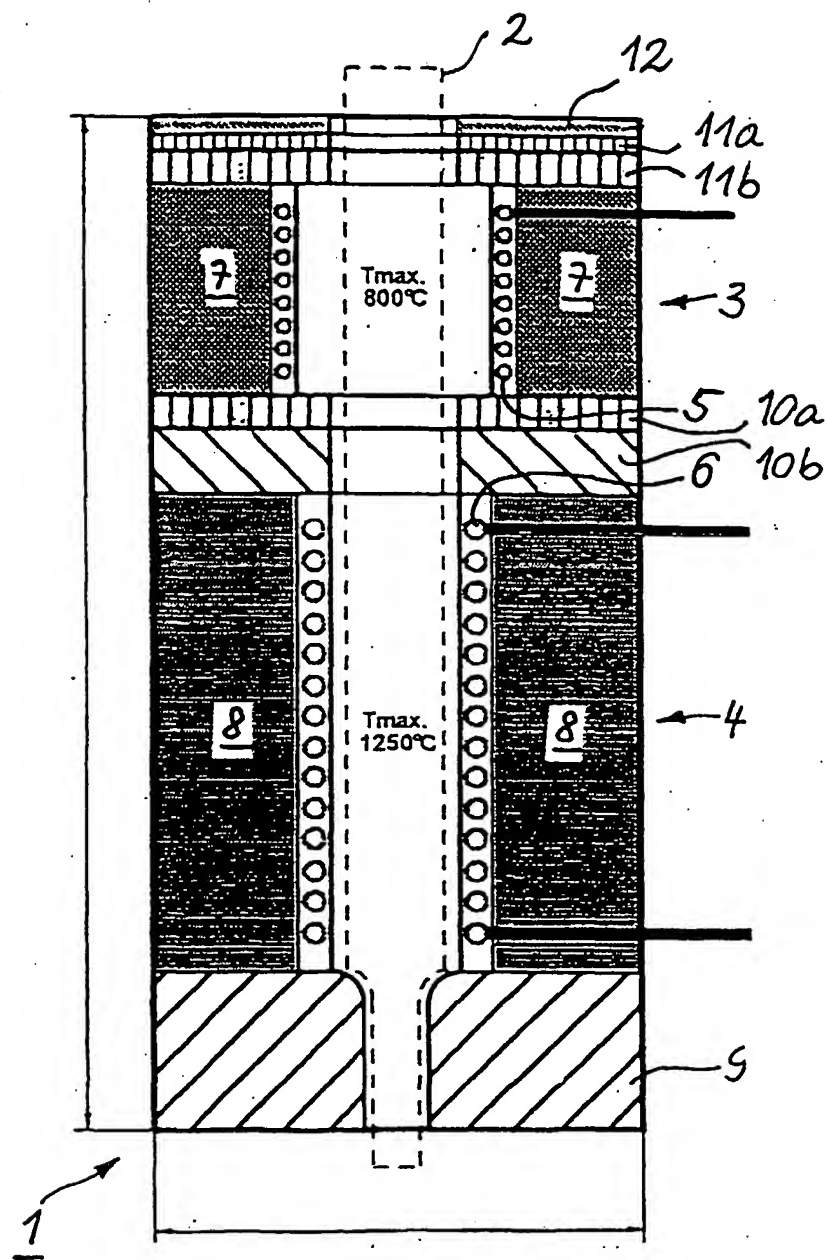


Fig. 1

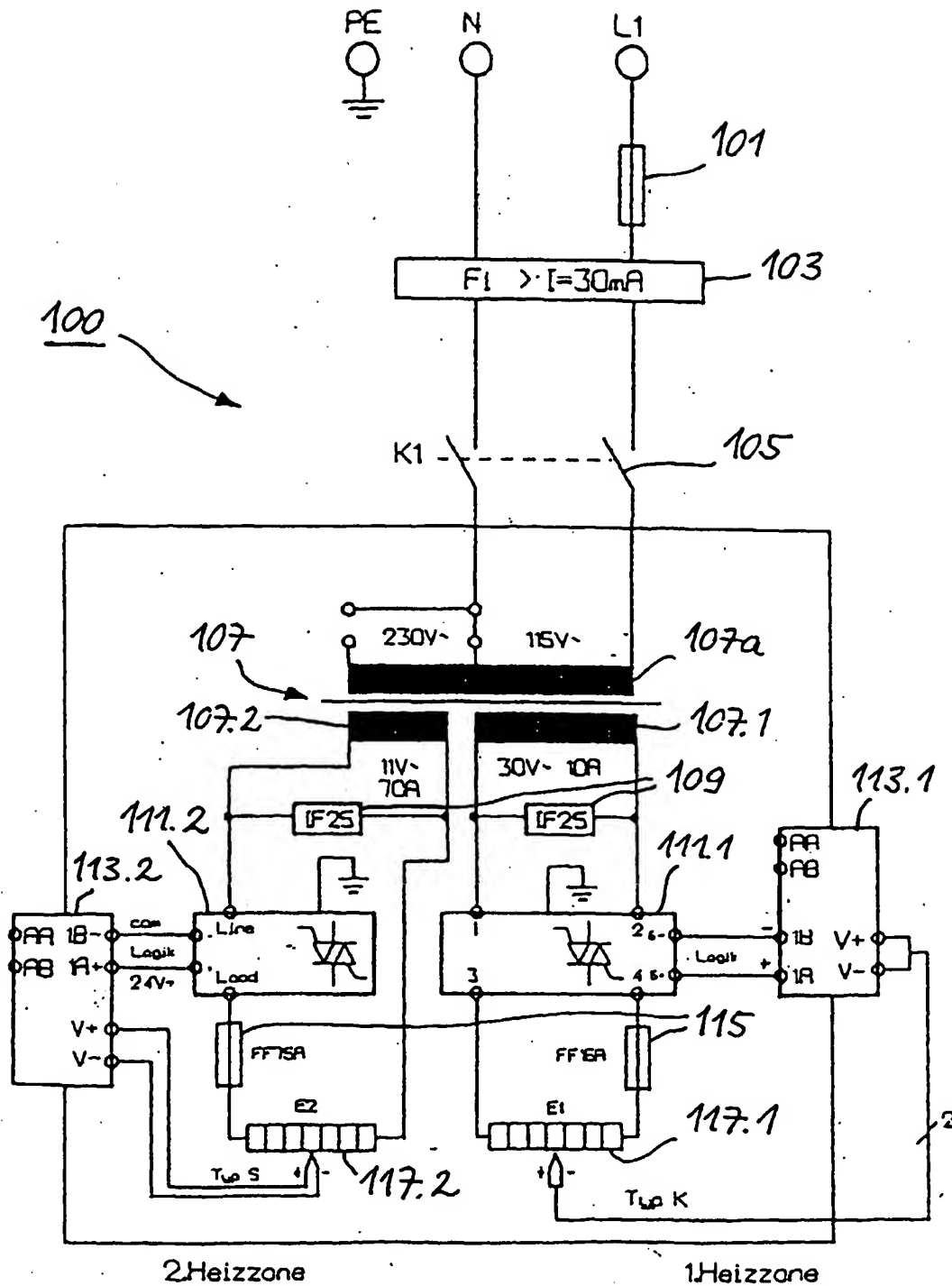


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 9435

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	DE 298 14 975 U (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH) 12. November 1998 (1998-11-12) * Seite 5, letzter Absatz - Seite 6; Abbildung 1 *	1-4	G01N31/12
Y	DE 43 44 441 C (SIEPMANN FRIEDRICH W ; TEUTSCHER MICHAEL (DE)) 13. Juli 1995 (1995-07-13) * Spalte 1, Zeile 3 - Spalte 2, Zeile 17 *	1-4	
Y	DE 35 38 778 A (HERAEUS GMBH W C) 7. Mai 1987 (1987-05-07) * Seite 2, Zeile 39 - Zeile 57 * * Seite 3, Zeile 39 - Zeile 42 * * Seite 4, Zeile 3 - Zeile 66 *	5,7-9	
Y	US 4 352 781 A (O'BRIEN LARRY) 5. Oktober 1982 (1982-10-05) * Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 8 * * Spalte 3, Zeile 8-13 *	5,7-9	
A	DE 42 31 510 A (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH) 11. November 1993 (1993-11-11) * the whole document *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) G01N
A	DE 42 31 727 A (IDC GERATEENTWICKLUNGSGESELLS) 24. März 1994 (1994-03-24) * Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 43 * * Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 2, Zeile 10 * * Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 7 * * Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 42 *	1-3,5,7, 9	
A	DE 198 36 215 A (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH) 18. Februar 1999 (1999-02-18) * Spalte 1, Zeile 21 - Zeile 49 * * Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 12 *	4	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	26. Juli 2000	Skalla, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/92 (P4403)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 9435

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 368 (P-1253), 17. September 1991 (1991-09-17) & JP 03 144362 A (SHIMADZU CORP), 19. Juni 1991 (1991-06-19) * Zusammenfassung *		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 278 (P-738), 1. August 1988 (1988-08-01) & JP 63 058160 A (SHIMADZU CORP), 12. März 1988 (1988-03-12) * Zusammenfassung *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 26. Juli 2000	Prüfer Skalla, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P0403)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 9435

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 29814975 U	12-11-1998	KEINE	
DE 4344441 C	13-07-1995	WO 9518372 A	06-07-1995
DE 3538778 A	07-05-1987	KEINE	
US 4352781 A	05-10-1982	EP 0050041 A JP 57086757 A	21-04-1982 29-05-1982
DE 4231510 A	11-11-1993	KEINE	
DE 4231727 A	24-03-1994	KEINE	
DE 19836215 A	18-02-1999	KEINE	
JP 03144362 A	19-06-1991	KEINE	
JP 63058160 A	12-03-1988	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

Method and device for the decomposition of a liquid solution to determine the carbon content

Publication number: EP1055927

Publication date: 2000-11-29

Inventor: ARTS WERNER DR (DE); MARTENS BERNDT (DE)

Applicant: LAR ANALYTIK UND UMWELTMESSTEC (DE)

Classification:

- international: **G01N31/12; G01N33/18; G01N31/12; G01N33/18;**
(IPC1-7): G01N31/12

- European: G01N31/12; G01N33/18D

Application number: EP20000109435 20000503

Priority number(s): DE19991020013 19990503; DE19991023139 19990520

Also published as:



EP1055927 (B1)

Cited documents:



DE29814975U

DE4344441

DE3538778

US4352781

DE4231510

more >>

Report a data error here

Abstract of EP1055927

In the process to disintegrate aqueous solution particularly waste water or water for determining content of organic carbon combustion of a sample, the combustion takes place without the presence of catalyst at a temperature above 1000 degrees C, preferably above 1200 degrees C, where salt components are transported to cold oven end and deposited. An Independent claim is included for an assembly for carrying out the above process.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Description of EP1055927

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

[0001] The invention concerns a procedure for the explanation of an aqueous solution for the determination of the carbon content TOC (total Organic carbon) after the generic term of the requirement 1 as well as a device for the execution of this procedure.

[0002] It is well-known, aqueous solutions, in particular waste water or also water to burn with the goal of the determination of the total content of organic carbon in a furnace and to supply the incineration gas suitable detectors to the proof of connections, whose collection permits a conclusion on the content of organic carbon to the aqueous solution. Such burn procedures are implemented usually in the temperature range between approximately 600 and 850 DEG C, maximally up to 950 DEG C. The furnaces for this used are usually operated with 220 V mains voltage and to have as heating wires of TA wires. The burn effected in presence of a suitable catalyst and is called therefore also thermal-catalytic explanation.

[0003] From the DE 44 12 778 c1 a procedure for the analysis of a partikelhaltigen aqueous sample, is in particular well-known for organic carbon regulation with which the sample injects 1000 DEG C heats to these into a first combustion chamber, then by an assigned heating mechanism on something and evaporates and is burned the sample thereby. After complete burn the heating mechanism of the first combustion chamber is switched off and these are cooled down, and the incineration gases are subjected when going through a second, to horizontal running combustion chamber assigned catalyst of a thermal treatment within the range between 800 DEG C and 950 DEG C. The combustion chamber is formed during this arrangement by a L-shaped quartz glass pipe. Its afterburning area is filled with an oxidation catalyst, for example copper oxide.

[0004] In a firm folder

EM12.1

highTOC if it becomes really difficult " the companies elementarily analysis systems GmbH, 63452 Hanau, an TOC analysis procedure is described, with which - under employment above of the L-shaped Verbrennungsrohres already mentioned - a matrix-free catalytic afterburning is mentioned with maximally 1,200 DEG C after a pretreatment to the drying process of the sample and separation by sample matrix and combustion residues in a cartridge. This block letters do not contain data for the kind of the used catalyst.

[0005] A procedure of the genericin accordance with-eaten kind is well-known also from the EP 0,887,643 A1. With this procedure the sample is brought first preferentially by an output temperature below the boiling temperature of the water on an evaporation temperature and in a second step on a substantially higher burn temperature, in the range between 800 and 1.000 DEG C. The employment of a catalyst is not specified in this block letters; its necessity results however for the specialist from the situation of the selected temperature range.

[0006] With the well-known catalytic thermal explanation procedures have themselves in the practical handling, i.e. in the practice of water treatment plants, sewage purification plants etc., operatingorganizational problems in the case of the handling of the assigned catalysts as well as of salzhaltigen samples (industrial waste waters) result in. Omissions here can lead to faulty measurements and into their result to a misguided policy of the processes steered due to the results of measurement or to total failures of the measuring device.

[0007] The invention is the basis the task to indicate a procedure of the genericin accordance with-eaten kind simplified which can be handled as well as a device for the execution of this procedure.

[0008] This task is solved regarding its aspect of procedure by a procedure with the characteristics of the requirement 1 and regarding their aspect of device by a device with the characteristics of the requirement 6.

[0009] The invention includes on the one hand the substantial thought making in break with the thermal-catalytic kind of the explanation a purely thermal explanation without application of a catalyst. It includes the far thoughts increasing for this the burn temperature substantially to values above 1000 DEG C and prefers above 1200 DEG C. In the long run it includes the thought, thereby salt components of the samples to the furnace end
To through-melt EMR2.1, in order to be able to eliminate it there easily.

[0010] The abolishment of the catalyst needed with well-known procedures brings apart from cost advantages - which are depending upon kind of the catalyst from different consequence - above all the desired operatingorganizational advantage, which is derived from the abolishment of the provision with stocks with appropriate catalyst material and planning and execution of a periodic renewal of the material. In connection with the fundamental elimination of a in this connection not appropriate handling of the plant it furnishes also a reliability gain. These advantages counterbalance the disadvantage of a slightly increased energy consumption due to the higher burn temperature with enterprise of the plant by far. By that

EMR2.1 Hindurchschmelzen of the salts can the Wartungsintervalle be substantially extended and maintenance costs be strongly lowered.

[0011] In a preferential execution of the procedure according to invention, with which this serves exclusively for the carbon regulation, the sample becomes direct by injecting into an incinerator range held on appropriate temperature on the burn temperature, therefore prefers brought on more than 1200 DEG C.

[0012] In an alternative execution of the procedure, with which a Stickstoffbestimmung is desired at the same time, a two-step procedure is used, with which the sample is brought first into a first explanation range held with maximally 800 DEG C and afterwards into preferentially the actual high temperature explanation range held with more than 1200 DEG C. The first range of lower temperature serves thereby than Reduktionszone.

[0013] For the execution of this new procedure also a new device is suggested, whose substantial element is an incinerator with durably high temperature-steady heating elements, in particular from the material Kanthal Fibrothal TM.

[0014] The incinerator exhibits second, of the first separate temperature zone, beside a high temperature explanation zone, which is kept preferential over 1200 DEG C, in a favourable execution making a simultaneous Stickstoffbestimmung possible in which a substantially lower temperature, in particular by below 800 DEG C, is held. This can alternatively be arranged above or below the high temperature explanation zone; the concrete arrangement will be of course to co-ordinate with existing filling arrangements. Altogether has the furnace prefers a vertical structure with likewise vertically arranged transmitting room for the admission of an elongated, essentially zylindrischen ceramic(s) reactor, into which from the furnace top side the sample which can be examined injected and which feed gas are introduced.

[0015] The incinerator exhibits preferentially within the wall ranges as well as underneath and above the heating zones and between these a ceramic(s) fiber isolation.

[0016] The lower furnace discharge opening, where during the suggested procedure guidance the salts accumulate, is larger than usually dimensioned.

[0017] Enterprise effected preferentially with low-voltage, whereby for the two temperature zones, in which due to the different temperatures different amounts of heat are already used, also different supply voltages to be used to be able.

[0018] The preferential execution of the incinerator exhibits characteristics also regarding the furnace price increase. In place of the phase control usual for such loads a so-called soft regulation of point of two becomes one EMR2.1 yield load circuit used in zero crossover under controlling of the pulse interval ratio.

[0019] Advantages and appropriatenesses of the invention in all other respects result from the Unteransprüchen as well as the following description of a preferential execution form on the basis the figures. From these show:

Fig. 1 a schematic representation of the structure of an incinerator in accordance with a preferential execution form of the invention and

Fig. 2 a simplified block diagram of a preferential arrangement for the controlling of the incinerator after Fig. 1

[0020] Fig. 1 shows a sample incinerator 1 in according to invention an execution suitable for the execution of the procedure, into which an essentially elongated cylindrical ceramic(s) reaction container is applicable 1 (drawn in the figure with a broken line outline-like). This has at the lower end (cold furnace end) a tubular discharge opening with a diameter within the range between 6 and 10 mm, which can be cleaned for the removal by salt deposits) easily from downside ago.

[0021] The furnace 1 points a first, upper heating zone 3, in which during this execution a maximum temperature can be achieved by 800 DEG C, and a second, lower heating zone 4 up, in which a maximum temperature is reached by 1250 DEG C. Both heating zones are heated over hollowcylindrically around the appropriate section of the reaction container of 2 arranged heating wires 5, 6 from a high temperature-firm special alloy, i.e. the material Kanthal Fibrothal TM. - Thickens because of the different maximum temperatures differently - Kermamikfaser Isolationen 7 point the upper just like the lower heating zone and/or. 8 up, and also the floor area, which is range 10a, 10b between the heating zones and the range 11a, 11b underneath an aluminum cover 12 ceramic(s)-fiber-isolated. (In the figure not represented) a sample filling and a feed gas supply mechanism are intended in the range above the cover 12.

[0022] In Fig. 1 above structure of furnace shown and described ermöglicht in favourable way the durable realization particularly the high temperatures produced in the second, lower heating zone 4, whereby the special isolation contributes both to a justifiable energy expenditure and excludes endangerments of the environment.

[0023] In Fig. 2 is the load current circle 100 of the incinerator 1 after Fig. 1 in a preferential execution form represented. Over (relative slowly-acting) a main safety device 101 and a FI-protective switch 103 as well as a main contactor 105 a primary coil 107a of a Spezialtrafos 107 is connected with soft iron behavior (characterized by an inductance of only 1.4 T) with the net. The Trafo 107 points two separate secondary windings 107,1 for the first heating zone (number 3 in Fig. 1) and 107,2 for the second heating zone (number 4 in Fig. 1) up. Although already the special execution of the Trafos 107 to a large extent excludes the occurrence of glitches, in each case a noise filter 109 of the switching device is, i.e. a thyristor switch 111,1 for the first heating zone and/or for both heating zones. 111,2 for the second heating zone, upstream. The thyristor switches 111,1, 111,2 are headed for by in each case an automatic controller 113,1, 113,2 and switch heating element arrangements 117,1 and/or. 117,2 (according to the numbers 5 and/or. 6 in Fig. 1). For the protection of the valuable thyristor switches still another in each case super+fast safety device 115 is intended.

[0024] Beside the Spezialtrafo the automatic controllers 113,1, 113,2 contribute by a special automatic controller action of point of two with circuit exclusive in zero crossover to the large avoidance of glitches, how they arise with ?hard? shifting processes. The Trafo and the automatic controllers together realize a total automatic controller action favourable for the procedure suggested here, which can be characterized as ?soft regulation of point of two?. The design of the Trafos is in all other respects co-ordinated with the characteristics of the low-voltage heating elements 117,1, 117,2 from a special alloy, used here.

[0025] The execution of the invention is limited not to the described remark example, but also appropriate modifications for the concrete application possible.

Reference symbol list

- 1 Sample incinerator
- 2 Ceramic(s) reaction container
- 3 first, upper heating zone
- 4 second, lower heating zone
- 5, 6 Heating wires
- 7, 8 Heating zone isolation
- 9 Floor area (isolation)
- 10a, 10b Intermediate range (isolation)
- 11a, 11b Cover isolation
- 12 Aluminum cover
- 100 Load current circle
- 101 Main safety device
- 103 FI-protective switch
- 105 Main contactor
- 107 Trafo
- 107a Primary coil
- 107.1, 107.2 Secondary winding
- 109 Noise filter
- 111.1, 111.2 Thyristor switch
- 113.1, 113.2 Automatic controller
- 115 Safety device
- 117.1, 117.2 Heating element arrangement



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

[Claims of EP1055927](#)
[Print](#)
[Copy](#)
[Contact Us](#)
[Close](#)

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Procedure for the explanation of an aqueous solution, in particular of waste water or water, for the determination of the content of organic carbon by burn of a sample, by the fact characterized that the burn without presence of a catalyst takes place at a temperature above 1000 DEG C, in particular above 1200 DEG C, whereby salt components are essentially transported to the cold furnace end and to set off there.
2. Procedure according to requirement 1, thus characterized that the explanation includes a guidance of the sample for the realization of a simultaneous Stickstoffbestimmung by two heating zones with different temperature, from which the heating zone of lower temperature than Reduktionszone works.
3. Procedure according to requirement 2, by the fact characterized that the temperature is appropriate in the Reduktionszone below 800 DEG C.
4. Procedure after one of the requirements 1 to 3, by the fact characterized that in distances between measuring phases the cold furnace end is released from salt deposits.
5. Device for the execution of the procedure after one of the preceding requirements, by the fact characterized that with high temperature-steady heating elements (5, 6), in particular from Kanthal Fibrotal TM, equipped incinerator (1) is intended.
6. Device according to requirement 5, by the fact characterized that the incinerator (1) is appropriate for low-voltage.
7. Device according to requirement 5 or 6, thus characterized that the incinerator (1) exhibits two one above the other concentrically arranged heating zones (3, 4) for the employment of an elongated zylinderischen reaction container (2), in particular from ceramic(s), which has in the cold furnace end a tubular-discharge opening.
8. Device according to requirement 7, by the fact characterized that the tubular discharge opening has an inside diameter within the range between 4 and 15 mm, preferentially between 6 and 10 mm.
9. Device after one of the requirements 5 to 8, marked by a ceramic(s) fiber isolation (7 to 11b) of the exterior surface and in particular two heating zones (3, 4) of the incinerator (1) from each other, whereby the heating elements (5, 6) are inserted into the ceramic(s) fiber isolation directly.
- ▲ top 10. Device after one of the requirements 5 to 8, by the fact characterized that the incinerator (1) exhibits a soft regulation of point of two, under controlling of the impulse phase relationship.